

VERTRAG ÜBER INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS



PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

REC'D 15 JUN 2001

WIRTSCHAFTSPATENT

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts O.Z. 5475-WO		WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/06506	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 08/07/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 24/08/1999	
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08F16/28			
Anmelder CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE ...			
<p>1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).</p> <p>Diese Anlagen umfassen insgesamt 18 Blätter.</p>			
<p>3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <ul style="list-style-type: none"> I <input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des Berichts II <input type="checkbox"/> Priorität III <input type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit IV <input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung V <input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung VI <input type="checkbox"/> Bestimmte angeführte Unterlagen VII <input type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung VIII <input checked="" type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung 			
Datum der Einreichung des Antrags 24/01/2001		Datum der Fertigstellung dieses Berichts 13.06.2001	
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465		Bevollmächtigter Bediensteter Adams, F Tel. Nr. +49 89 2399 8511 	

I. Grundlag des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1,4	ursprüngliche Fassung			
2,3,5-15	eingegangen am	02/06/2001	mit Schreiben vom	29/05/2001

Patentansprüche, Nr.:

1-22	eingegangen am	02/06/2001	mit Schreiben vom	29/05/2001
------	----------------	------------	-------------------	------------

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:

☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-22
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-22
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-22
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt

Ad V:

- 1). Die vorliegende Anmeldung erfüllt die in Artikel 33(2) und 33(3) PCT genannten Kriterien bezüglich der Ansprüche 1-22, weil der Gegenstand dieser Ansprüche im Hinblick auf den in der Ausführungsordnung umschriebenen Stand der Technik neu ist und auf einer erfinderischen Tätigkeit beruht (Regel 64.1, 64.2 und 64.3, Regel 65.1 und 65.2 PCT).

Keines der im Recherchenbericht zitierten Dokumente beschreibt ein Copolymer aus einem Aminoalkylvinylether der Formel des Anspruchs 1 mit primären oder sekundären Aminogruppen und einem aliphatisch ungesättigtem Monomeren.

Keines der im Recherchenbericht zitierten Dokumente macht es naheliegend, daß Copolymere aus einem Aminoalkylvinylether der Formel des Anspruchs 1, welche primäre oder sekundären Aminogruppen besitzen, und einem aliphatisch ungesättigtem Monomeren antimikrobielle Eigenschaften aufweisen.

Durch Pfcopolymerisation von Substraten mit Aminoalkylvinylethern der Formel des Anspruchs 7 hergestellte Beschichtungen mit antimikrobiellen Eigenschaften werden durch den Stand der Technik ebenfalls weder beschrieben noch nahegelegt.

- 2). US-A-2980634 (D1) beschreibt Copolymere aus Aminoalkylvinylethern, z.B. Dibutylaminoethylvinylether, und aliphatisch ungesättigten Monomeren, z.B. Vinylacetat (Beispiel 6; Ansprüche 1 und 2). Es werden nur Copolymere von Aminoalkylvinylethern mit **tertiärem oder quartären Stickstoffatom** beschrieben. Über **Beschichtungen von Substraten** wird nichts ausgesagt.

EP-A-0862859 (D2) beschreibt die Herstellung von antimikrobiell wirksamen tert.-Butylaminoethyl**methacrylat**-Polymeren. Die Polymerisation kann auf einem Substrat als Pfcopolymerisation durchgeführt werden (Anspruch 3). Es wird nichts ausgesagt über **Aminoalkylvinylether** mit primären oder sekundären Aminogruppen.

Ad VIII:

- 1). Es erscheint ein wesentliches Merkmal der Erfindung zu sein, daß der Anteil an Vinylether in der Reaktionsmischung **zwischen 5 und 98 Mol-%, bezogen auf die Summe der Monomere, beträgt**, um eine ausreichende mikrobielle Wirkung des Polymeren zu erhalten (vgl. Seite 3, Zeile 25 - Seite 4, Zeile 1). Dieses Merkmal wurde nicht in die unabhängigen Ansprüche 1, 7, 10 und 16 aufgenommen (Art. 6 PCT).
- 2). Es sollte in den Ansprüchen 7 und 16 klargestellt werden, daß die Copolymere durch Pfropfpolymerisation eines Substrats mit Vinylethern **und mindestens einem aliphatisch ungesättigten Monomeren** erhalten werden (Vgl. Seite 5, Zeilen 8-21)(Art. 6 PCT).

02.06.2001

tung antimikrobiell wirkender Substanzen in eine Matrix dar.

Tert.-Butylaminoethylmethacrylat ist ein handelsübliches Monomer der Methacrylatchemie und wird insbesondere als hydrophiler Bestandteil in Copolymerisationen eingesetzt. So wird in
5 EP-PS 0 290 676 der Einsatz verschiedener Polyacrylate und Polymethacrylate als Matrix für die Immobilisierung von bakteriziden quaternären Ammoniumverbindungen beschrieben.

Aus einem anderen technischen Bereich offenbart US-PS 4 532 269 ein Terpolymer aus Butylmethacrylat, Tributylzinmethacrylat und tert.-Butylaminoethylmethacrylat. Dieses
10 Polymer wird als antimikrobieller Schiffsanstrich verwendet, wobei das hydrophile tert.-Butylaminoethylmethacrylat die langsame Erosion des Polymers fördert und so das hochtoxische Tributylzinmethacrylat als antimikrobiellen Wirkstoff freisetzt.

In diesen Anwendungen ist das mit Aminomethacrylaten hergestellte Copolymer nur Matrix
15 oder Trägersubstanz für zugesetzte mikrobizide Wirkstoffe, die aus dem Trägerstoff diffundieren oder migrieren können. Polymere dieser Art verlieren mehr oder weniger schnell ihre Wirkung, wenn an der Oberfläche die notwendige „minimale inhibitorische Konzentration,, (MIK) nicht mehr erreicht wird.

Aus den europäischen Patentanmeldungen 0 862 858 und 0 862 859 ist bekannt, daß Homo- und Copolymere von tert.-Butylaminoethylmethacrylat, einem Methacrylsäureester mit sekundärer Aminofunktion, inhärent mikrobizide Eigenschaften besitzen. Um unerwünschten Anpassungsvorgängen der mikrobiellen Lebensformen, gerade auch in Anbetracht der aus der Antibiotikaforschung bekannten Resistenzentwicklungen von Keimen, wirksam entgegenzu-
20 treten, müssen auch zukünftig Systeme auf Basis neuartiger Zusammensetzungen und verbesserter Wirksamkeit entwickelt werden.

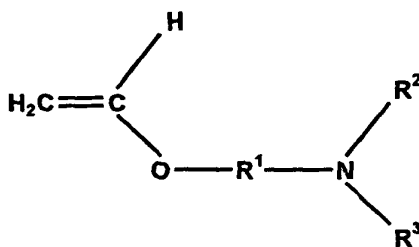
US 2 980 634 offenbart antimikrobielle Polymere auf Basis von Vinylethern mit einer tertiären Aminofunktion. Diese können vor oder nach der Polymerisation quarternisiert werden.
30

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, neuartige, antimikrobiell wirksame Polymere zu entwickeln, die die Ansiedelung und Verbreitung von Bakterien auf Oberflächen verhindern.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß durch Copolymerisation von aminofunktionalisierten Vinylethern mit aliphatisch ungesättigten Monomeren bzw. durch Pfropfcopolymerisation dieser Komponenten auf einem Substrat Polymere mit einer Oberfläche erhalten werden, die dauerhaft mikrobizid ist, durch Lösemittel und physikalische Beanspruchungen nicht angegriffen wird und keine Migration zeigt. Dabei ist es nicht nötig, weitere biozide Wirkstoffe einzusetzen.

3-Aminopropylvinylether ist ein kommerziell verfügbares Produkt, dessen Herstellung z.B. der europäischen Patentanmeldung 0 514 710 entnommen werden kann. Es findet u.a. Verwendung als Zusatz für Photoresistsysteme, beschrieben z.B. in US 5648194, bzw. als Baustein für Adhäsionspromotern in speziellen Urethansilanen, beschrieben z.B. in US 5384342. Der Einsatz solcher Verbindungen in antimikrobiellen Polymeren ist nicht bekannt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher antimikrobielle Copolymere, die durch Copolymerisation eines Vinylethers der allgemeinen Formel



mit R^1 = verzweigter oder unverzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen,

R^2 und

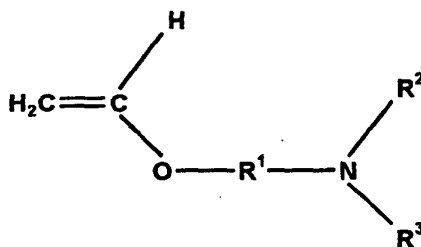
R^3 = H, verzweigter oder unverzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen,

mit mindestens einem aliphatisch ungesättigten Monomeren erhalten werden.

Der Anteil an Vinylether in der Reaktionsmischung sollte, um eine ausreichende antimikrobielle Wirkung des Polymeren zu erhalten, zwischen 5 und 98 Mol.-%, bevorzugt zwischen 30-98 Mol.-%, besonders bevorzugt zwischen 50-98 Mol.-%, bezogen auf die Summe der

lyurethane, Polyamide, Polyester und -ether, Polyetherblockamide, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polycarbonate, Polyorganosiloxane, Polyolefine, Polysulfone, Polyisopren, Poly-Chloropren, Polytetrafluorethylen (PTFE), entsprechende Copolymere und Blends sowie natürliche und synthetische Kautschuke, mit oder ohne strahlungssensitive Gruppen. Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich auch auf Oberflächen von lackierten oder anderweitig mit Kunststoff beschichteten Metall-, Glas- oder Holzkörpern anwenden.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die Copolymere durch Pfropfpolymerisation eines Substrats mit Vinylethern der allgemeinen Formel,



mit R^1 = verzweigter oder unverzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und

R^2, R^3 = H, verzweigter oder unverzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wobei R^2 und R^3 gleich oder verschieden sein können,

insbesondere mit 3-Aminopropylvinylether, und mindestens einem aliphatisch ungesättigten Monomeren erhalten werden. Die Pfropfung des Substrats ermöglicht eine kovalente Anbindung des antimikrobiellen Copolymers an das Substrat. Als Substrate können alle polymeren Materialien, wie die bereits genannten Kunststoffe, eingesetzt werden.

Die Oberflächen der Substrate können vor der Pfropfcopolymerisation nach einer Reihe von Methoden aktiviert werden. Hier können alle Standardmethoden zur Aktivierung von polymeren Oberflächen zum Einsatz kommen; Beispielsweise handelt es sich bei der Aktivierung des Substrats vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung, Plasmabehandlung, Coronabehandlung, Beflammung, Ozonisierung, elektrische Entladung, γ -Strahlung um

etablierte Methoden. Zweckmäßig werden die Oberflächen zuvor in bekannter Weise mittels eines Lösemittels von Ölen, Fetten oder anderen Verunreinigungen befreit.

Die Aktivierung des Substrate kann durch UV-Strahlung im Wellenlängenbereich 170-400 nm, bevorzugt 170-250 nm erfolgen. Eine geeignete Strahlenquelle ist z. B ein UV-Excimer-Gerät HERAEUS Noblelight, Hanau, Deutschland. Aber auch Quecksilberdampflampen eignen sich zur Substrataktivierung, sofern sie erhebliche Strahlungsanteile in den genannten Bereichen emittieren. Die Expositionszeit beträgt im allgemeinen 0.1 Sekunden bis 20 Minuten, vorzugsweise 1 Sekunde bis 10 Minuten.

10

Die Aktivierung des Substrats vor der Pfropfpolymerisation mit UV-Strahlung kann weiterhin mit einem zusätzlichen Photosensibilisator erfolgen. Hierzu wird der Photosensibilisator, wie z. B. Benzophenon auf die Substratoberfläche aufgebracht und bestrahlt. Dies kann ebenfalls mit einer Quecksilberdampflampe mit Expositionszeiten von 0.1 Sekunden bis 20 Minuten, vorzugsweise 1 Sekunde bis 10 Minuten, erfolgen.

15

Die Aktivierung kann erfindungsgemäß auch durch Plasmabehandlung mittels eines RF- oder Mikrowellenplasma (Hexagon, Fa. Technics Plasma, 85551 Kirchheim, Deutschland) in Luft, Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre erreicht werden. Die Expositionszeiten betragen im allgemeinen 2 Sekunden bis 30 Minuten, vorzugsweise 5 Sekunden bis 10 Minuten. Der Energieeintrag liegt bei Laborgeräten zwischen 100 und 500 W, vorzugsweise zwischen 200 und 300 W.

20

Weiterhin lassen sich auch Corona-Geräte (Fa. SOFTAL, Hamburg, Deutschland) zur Aktivierung verwenden. Die Expositionszeiten betragen in diesem Falle in der Regel 1 bis 10 Minuten, vorzugsweise 1 bis 60 Sekunden.

25

Die Aktivierung durch elektrische Entladung, Elektronen- oder γ -Strahlen (z. B. aus einer Kobalt-60-Quelle) sowie die Ozonisierung ermöglicht kurze Expositionszeiten, die im allgemeinen 0.1 bis 60 Sekunden betragen.

30

Eine Beflammung von Substrat-Oberflächen führt ebenfalls zu deren Aktivierung. Geeignete

Geräte, insbesondere solche mit einer Barriere-Flammfront, lassen sich auf einfache Weise bauen oder beispielsweise beziehen von der Fa. ARCOTEC, 71297 Mönshheim, Deutschland. Sie können mit Kohlenwasserstoffen oder Wasserstoff als Brenngas betrieben werden. In jedem Fall muß eine schädliche Überhitzung des Substrats vermieden werden, was durch
5 innigen Kontakt mit einer gekühlten Metallfläche auf der von der Beflammungsseite abgewandten Substratoberfläche leicht erreicht wird. Die Aktivierung durch Beflammung ist dementsprechend auf verhältnismäßig dünne, flächige Substrate beschränkt. Die Expositionszeiten belaufen sich im allgemeinen auf 0.1 Sekunde bis 1 Minute, vorzugsweise 0.5 bis 2 Sekunden, wobei es sich ausnahmslos um nicht leuchtende Flammen behandelt und die Ab-
10 stände der Substratoberflächen zur äußeren Flammenfront 0.2 bis 5 cm, vorzugsweise 0.5 bis 2 cm betragen.

Die so aktivierten Substratoberflächen werden nach bekannten Methoden, wie Tauchen, Sprühen oder Streichen, mit Vinylethern der allgemeinen Formel (Komponente I),
15 insbesondere mit 3-Aminopropylvinylether, und einem oder mehreren aliphatisch ungesättigten Monomeren (Komponente II), gegebenenfalls in Lösung, beschichtet. Als Lösemittel haben sich Wasser, Ethanol und Wasser-Ethanol-Gemische bewährt, doch sind auch andere Lösemittel verwendbar, sofern sie ein ausreichendes Lösevermögen für die Monomeren aufweisen und die Substratoberflächen gut benetzen. Lösungen mit Monomergehalten von 1
20 bis 10 Gew.-%, beispielsweise mit etwa 5 Gew.-% haben sich in der Praxis bewährt und ergeben im allgemeinen in einem Durchgang zusammenhängende, die Substratoberfläche bedeckende Beschichtungen mit Schichtdicken, die mehr als 0.1 µm betragen können.

Die Propfcopolymerisation der auf die aktivierten Oberflächen aufgetragenen Monomeren kann
25 zweckmäßig durch Strahlen im kurzwelligen Segment des sichtbaren Bereiches oder im langwelligen Segment des UV-Bereiches der elektromagnetischen Strahlung initiiert werden. Gut geeignet ist z. B. die Strahlung eines UV-Excimers der Wellenlängen 250 bis 500 nm, vorzugsweise von 290 bis 320 nm. Auch hier sind Quecksilberdampf lampen geeignet, sofern sie erhebliche Strahlungsanteile in den genannten Bereichen emittieren. Die Expositionszeiten
30 betragen im allgemeinen 10 Sekunden bis 30 Minuten, vorzugsweise 2 bis 15 Minuten.

Weiterhin läßt sich eine Ppropfcopolymerisation der erfindungsgemäßen Comonomerzusam-

mensetzungen auch durch ein Verfahren erreichen, das in der europäischen Patentanmeldung 0 872 512 beschrieben ist, und auf einer Pffropfpolymerisation von eingequollenen Monomer- und Initiatormolekülen beruht. Das zur Quellung eingesetzte Monomer kann Komponente II sein.

5

Die erfindungsgemäßen, antimikrobiellen Copolymere aus Vinylethern der allgemeinen Formel (Komponente I), insbesondere 3-Aminopropylvinylether, und mindestens einem aliphatisch ungesättigten Monomeren (Komponente II), zeigen auch ohne Pffropfung auf eine Substratoberfläche ein mikrobizides oder antimikrobielles Verhalten. Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß die Copolymerisation der Komponenten I und II auf einem Substrat durchgeführt wird.

Die Komponenten können in Lösung auf das Substrat aufgebracht werden. Als Lösungsmittel eignen sich beispielsweise Wasser, Ethanol, Methanol, Methylethylketon, Diethylether, Dioxan, Hexan, Heptan, Benzol, Toluol, Chloroform, Dichlormethan, Tetrahydrofuran und Acetonitril. Als Lösemittel für Komponente I kann auch Komponente II dienen.

Die erfindungsgemäße, antimikrobiellen Copolymere können auch direkt, d. h. nicht durch Polymerisation der Komponenten auf einem Substrat, sondern als antimikrobielle Beschichtung eingesetzt werden. Geeignete Beschichtungsmethoden sind die Auftragung der Copolymere in Lösung oder als Schmelze.

Die Lösung der erfindungsgemäßen Polymeren können z. B. durch Tauchen, Aufsprühen oder Lackieren auf die Substrate aufgebracht werden.

25

Werden die erfindungsgemäßen Polymere ohne Pffropfung direkt auf der Substratoberfläche erzeugt, so können übliche Radikalinitiatoren zugesetzt werden.

Als Initiatoren lassen sich bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere u. a. Azonitrile, Alkylperoxide, Hydroperoxide, Acylperoxide, Peroxoketone, Perester, Peroxocarbonate, Peroxodisulfat, Persulfat und alle üblichen Photoinitiatoren wie z. B. Acetophenone, α -Hydroxyketone, Dimethylketale und Benzophenon verwenden. Die

Polymerisationsinitiierung kann weiterhin auch thermisch oder wie bereits ausgeführt, durch elektromagnetische Strahlung, wie z. B. UV-Licht oder γ -Strahlung erfolgen.

Desweiteren lassen sich die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Polymere auch als Komponenten für die Formulierung von Farben und Lacken einsetzen.

Verwendung der modifizierten Polymersubstrate

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind die Verwendung der erfindungsgemäßen antimikrobiellen Polymere bzw. Copolymere zur Herstellung von antimikrobiell wirksamen Erzeugnissen und die so hergestellten Erzeugnisse als solche. Die Erzeugnisse können erfindungsgemäß modifizierte Polymersubstrate enthalten oder aus diesen bestehen. Solche Erzeugnisse basieren vorzugsweise auf Polyamiden, Polyurethanen, Polyetherblockamiden, Polyesteramiden oder -imiden, PVC, Polyolefinen, Silikonen, Polysiloxanen, Polymethacrylat oder Polyterephthalaten, die mit erfindungsgemäßen Polymeren modifizierte Oberflächen aufweisen.

Antimikrobiell wirksame Erzeugnisse dieser Art sind beispielsweise und insbesondere Maschinenteile für die Lebensmittelverarbeitung, Bauteile von Klimaanlage, Bedachungen, Badezimmer- und Toilettenartikel, Küchenartikel, Komponenten von Sanitäreinrichtungen, Komponenten von Tierkäfigen und -behausungen, Spielwaren, Komponenten in Wassersystemen, Lebensmittelverpackungen, Bedienelemente (Touch Panel) von Geräten und Kontaktlinsen.

Die erfindungsgemäßen Copolymere oder Pfropfcopolymere können überall verwendet werden, wo es auf möglichst bakterienfreie d.h. mikrobizide Oberflächen oder Oberflächen mit Antihafteigenschaften ankommt. Verwendungsbeispiele für die erfindungsgemäßen Copolymeren oder Pfropfpolymeren sind insbesondere Lacke, Schutzanstriche oder Beschichtungen in den folgenden Bereichen:

- Marine: Schiffsrümpfe, Hafenanlagen, Bojen, Bohrplattformen, Ballastwassertanks
- Haus: Bedachungen, Keller, Wände, Fassaden, Gewächshäuser, Sonnenschutz, Gartenzäune, Holzschutz

- Sanitär: Öffentliche Toiletten, Badezimmer, Duschvorhänge, Toilettenartikel, Schwimmbad, Sauna, Fugen, Dichtmassen
- Lebensmittel: Maschinen, Küche, Küchenartikel, Schwämme, Spielwaren, Lebensmittelverpackungen, Milchverarbeitung, Trinkwassersysteme, Kosmetik
- 5 - Maschinenteile: Klimaanlage, Ionentauscher, Brauchwasser, Solaranlagen, Wärmetauscher, Bioreaktoren, Membranen
- Medizintechnik: Kontaktlinsen, Windeln, Membranen, Implantate
- Gebrauchsgegenstände: Autositze, Kleidung (Strümpfe, Sportbekleidung), Krankenhauseinrichtungen, Türgriffe, Telefonhörer, Öffentliche Verkehrsmittel,
- 10 Tierkäfige, Registrierkassen, Teppichboden, Tapeten

Außerdem sind Gegenstände der vorliegenden Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäß mit erfindungsgemäßen Polymeren oder Verfahren an der Oberfläche modifizierten Polymersubstrate zur Herstellung von Hygieneerzeugnissen oder medizintechnischen Artikeln. Die obigen Ausführungen über bevorzugte Materialien gelten entsprechend. Solche Hygieneerzeugnisse sind beispielsweise Zahnbürsten, Toilettensitze, Kämme und Verpackungsmaterialien. Unter die Bezeichnung Hygieneartikel fallen auch andere Gegenstände, die u.U. mit vielen Menschen in Berührung kommen, wie Telefonhörer, Handläufe von Treppen, Tür- und Fenstergriffe sowie Haltegurte und -griffe in öffentlichen Verkehrsmitteln. Medizintechnische Artikeln sind z. B. Katheter, Schläuche, Abdeckfolien oder auch chirurgische Bestecke.

15

20

Zur weiteren Beschreibung der vorliegenden Erfindung werden die folgenden Beispiele gegeben, die die Erfindung weiter erläutern, nicht aber ihren Umfang begrenzen sollen, wie er in den Patentansprüchen dargelegt ist.

25

Beispiel 1:

6 g 3-Aminopropyl-vinylether (Fa. Aldrich), 6 g Methacrylsäuremethylester (Fa. Aldrich), und 60 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,15 g Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l VE-Wasser

30

eingerrührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrerrückstand mit 100 ml VE-Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

5 **Beispiel 1a:**

0,05 g des Produktes aus Beispiel 1 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

10

Beispiel 1b:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 1 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^2 abgefallen.

15

Beispiel 2:

6 g 3-Aminopropyl-vinylether (Fa. Aldrich), 6 g Methacrylsäurebutylester (Fa. Aldrich), und 60 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,15 g Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethyleketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l VE-Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrerrückstand mit 100 ml VE-Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

20

25

Beispiel 2a:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 2 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

30

Beispiel 2b:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 2 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach
5 Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^2 abgefallen.

Beispiel 3:

6 g 3-Aminopropyl-vinylether (Fa. Aldrich), 6 g 2-Diethylaminoethylmethacrylat (Fa. Aldrich) und 60 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65
10 °C erhitzt. Danach werden 0,15 g Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l VE-Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der
15 Filterrückstand mit 100 ml VE-Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 3a:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 3 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der
20 Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^2 abgefallen.

Beispiel 3b:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 3 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der
25 Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^2 abgefallen.

Beispiel 4:

30 6 g 3-Aminopropyl-vinylether (Fa. Aldrich), 6 g Methacrylsäure-tert.-butylester (Fa. Aldrich) und 60 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,15 g Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethylketon unter

Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l VE-Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrerrückstand mit 100 ml VE-Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 4a:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 4 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

Beispiel 4b:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 4 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^2 abgefallen.

Beispiel 5:

Eine Polyamid 12-Folie wird 2 Minuten bei einem Druck von 1 mbar der 172 nm-Strahlung einer Excimerstrahlungsquelle der Fa. Heraeus ausgesetzt. Die so aktivierte Folie wird unter Schutzgas in einen Bestrahlungsreaktor gelegt und fixiert. Daraufhin wird die Folie im Schutzgasgegenstrom mit 20 ml einer Mischung auf 6 g 3-Aminopropyl-vinylether (Fa. Aldrich), 6 g Methacrylsäurebutylester (Fa. Aldrich) und 60 g Ethanol überschichtet. Die Bestrahlungskammer wird verschlossen und im Abstand von 10 cm unter eine Excimerbestrahlungseinheit der Fa. Heraeus gestellt, die eine Emission der Wellenlänge 308 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungsdauer beträgt 15 Minuten. Die Folie wird anschließend entnommen und mit 30 ml Ethanol abgespült. Die Folie wird dann 12 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Anschließend wird die Folie in Wasser 5 mal 6 Stunden bei 30 °C extrahiert, dann bei 50 °C 12 Stunden getrocknet.

Im Anschluß wird die Rückseite der Folie in gleicher Weise behandelt, so daß man

abschließend eine beidseitig mit gepfropftem Polymer beschichtete Polyamidfolie erhält.

Beispiel 5a:

Ein beschichtetes Folienstück aus Beispiel 5 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer
5 Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* eingelegt und geschüttelt. Nach einer
Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl
im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von *Staphylococcus*
aureus mehr nachweisbar.

10 **Beispiel 5b:**

Ein beschichtetes Folienstück aus Beispiel 5 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer
Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* eingelegt und geschüttelt. Nach einer
Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl
im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^4
15 abgefallen.

Beispiel 6:

Eine Polyamid 12-Folie wird 2 Minuten bei einem Druck von 1 mbar der 172 nm-Strahlung
20 einer Excimerstrahlungsquelle der Fa. Heraeus ausgesetzt. Die so aktivierte Folie wird unter
Schutzgas in einen Bestrahlungsreaktor gelegt und fixiert. Daraufhin wird die Folie im
Schutzgasgegenstrom mit 20 ml einer Mischung auf 6 g 3-Aminopropyl-vinylether (Fa.
Aldrich), 4 g Methacrylsäure-tert.-butylester (Fa. Aldrich) und 60 g Ethanol überschichtet. Die
Bestrahlungskammer wird verschlossen und im Abstand von 10 cm unter eine
25 Excimerbestrahlungseinheit der Fa. Heraeus gestellt, die eine Emission der Wellenlänge 308
nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungsdauer beträgt 15 Minuten. Die
Folie wird anschließend entnommen und mit 30 ml Ethanol abgespült. Die Folie wird dann 12
Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Anschließend wird die Folie in Wasser 5 mal 6
Stunden bei 30 °C extrahiert, dann bei 50 °C 12 Stunden getrocknet.

30

Im Anschluß wird die Rückseite der Folie in gleicher Weise behandelt, so daß man
abschließend eine beidseitig mit gepfropftem Polymer beschichtete Polyamidfolie erhält.

Beispiel 6a:

Ein beschichtetes Folienstück aus Beispiel 6 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von *Staphylococcus aureus* mehr nachweisbar.

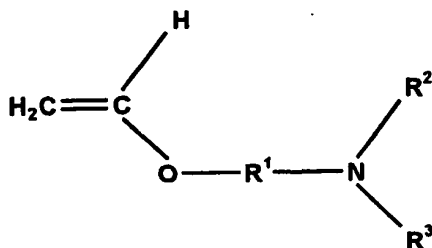
Beispiel 6b:

Ein beschichtetes Folienstück aus Beispiel 6 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^4 abgefallen.

Patentansprüche:

1. Antimikrobielle Copolymere, erhältlich durch Copolymerisation eines Vinylethers der allgemeinen Formel

5



- mit R^1 = verzweigter oder unverzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen,
 $\text{R}^2 = \text{H}$ und
 $\text{R}^3 = \text{H}$, verzweigter oder unverzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen,

15 mit mindestens einem aliphatisch ungesättigten Monomeren.

2. Antimikrobielle Copolymere nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Vinylether 3-Aminopropylvinylether verwendet wird.

20

3. Antimikrobielle Polymere nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß die aliphatisch ungesättigten Monomere Methacrylsäureverbindungen sind.

- 25 4. Antimikrobielle Polymere nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß die aliphatisch ungesättigten Monomere Acrylsäureverbindungen sind.

5. Antimikrobielle Polymere nach Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet,

daß als aliphatisch ungesättigte Monomere Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Methacrylsäurebutylester, Methacrylsäure-tert.-butylester, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäure-tert.-butylester, tert.-Butylaminoethylester, 2-Diethylaminoethylmethacrylat, 2-Diethylaminoethylvinylether, N-3-Dimethylaminopropylmethacrylamid, 3-Methacryloylaminopropyltrimethylammonium-chlorid, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammonium-chlorid oder 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniummethosulfat eingesetzt werden.

6. Antimikrobielle Polymere nach einem der Ansprüche 1 bis 5,

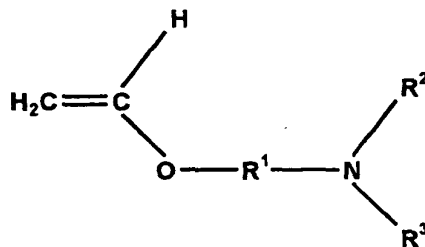
dadurch gekennzeichnet,

daß die Copolymerisation auf einem Substrat durchgeführt wird.

7. Antimikrobielle Beschichtung eines Substrats,

dadurch gekennzeichnet,

daß eine Copolymerisation von Vinylethern der allgemeinen Formel



mit R^1 = verzweigter oder unverzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und

R^2, R^3 = H, verzweigter oder unverzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wobei R^2 und R^3 gleich oder verschieden sein können,

als Pfropfpolymerisation eines Substrats durchgeführt wird.

8. Antimikrobielle Beschichtung nach Anspruch 7,

dadurch gekennzeichnet,

daß das Substrat vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung, Plasmabehandlung, Coronabehandlung, Beflammung, Ozonisierung, elektrische Entladung oder γ -Strahlung

aktiviert wird.

9. Antimikrobielle Beschichtung nach Anspruch 7,

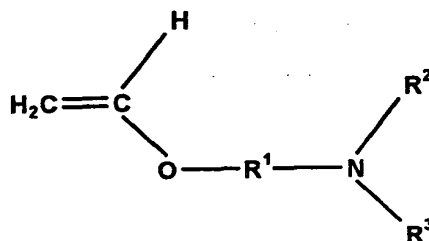
dadurch gekennzeichnet,

daß das Substrat vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung mit einem Photoinitiator aktiviert wird.

10. Verfahren zur Herstellung von antimikrobiellen Copolymeren,

dadurch gekennzeichnet,

daß eine Copolymerisation eines Vinylethers der allgemeinen Formel



mit R^1 = verzweigter oder unverzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen,

 $\text{R}^2 = \text{H}$ und

$\text{R}^3 = \text{H}$, verzweigter oder unverzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen,

mit mindestens einem aliphatisch ungesättigten Monomeren durchgeführt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10,

dadurch gekennzeichnet,

daß als Vinylether 3-Aminopropylvinylether verwendet wird.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11,

dadurch gekennzeichnet,

daß die aliphatisch ungesättigten Monomere Methacrylsäureverbindungen sind.

5 13. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11,

dadurch gekennzeichnet,

daß die aliphatisch ungesättigten Monomere Acrylsäureverbindungen sind.

14. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11,

10 dadurch gekennzeichnet,

daß als aliphatisch ungesättigte Monomere Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Methacrylsäurebutylester, Methacrylsäure-tert.-butylester, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäure-tert.-butylester, tert.-Butylaminoethylester, 2-Diethylaminoethylmethacrylat, 2-Diethylaminoethylvinylether, N-3-Dimethylaminopropylmethacrylamid, 3-Methacryloylaminopropyltrimethylammonium-chlorid, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid oder 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniummethosulfat eingesetzt werden.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 14,

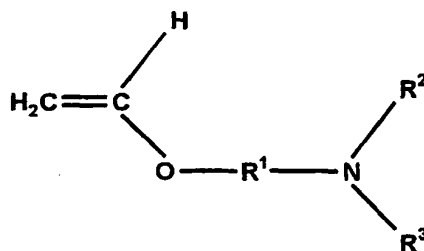
20 dadurch gekennzeichnet,

daß die Copolymerisation auf einem Substrat durchgeführt wird.

16. Verfahren zur Herstellung einer antimikrobiellen Beschichtung eines Substrats,

dadurch gekennzeichnet,

25 daß eine Copolymerisation von Vinylethern der allgemeinen Formel



mit R^1 = verzweigter oder unverzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und

R^2, R^3 = H, verzweigter oder unverzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wobei R^2 und R^3 gleich oder verschieden sein können,

als Pffropfpolymerisation eines Substrats durchgeführt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16,

dadurch gekennzeichnet,

daß das Substrat vor der Pffropfpolymerisation durch UV-Strahlung, Plasmabehandlung, Coronabehandlung, Beflammung, Ozonisierung, elektrische Entladung oder γ -Strahlung aktiviert wird.

18. Verfahren nach Anspruch 16,

dadurch gekennzeichnet,

daß das Substrat vor der Pffropfpolymerisation durch UV-Strahlung mit einem Photoinitiator aktiviert wird.

19. Verwendung der antimikrobiellen Polymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zur

Herstellung von Erzeugnissen mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Polymer.

20. Verwendung der antimikrobiellen Polymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zur

Herstellung von medizinischen Artikeln mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Polymer.

21. Verwendung der antimikrobiellen Polymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zur

Herstellung von Hygieneartikeln mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Polymer.

22. Verwendung der antimikrobiellen Polymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 in

Lacken, Schutzanstrichen und Beschichtungen.

Translation

ATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

6

Applicant's or agent's file reference O.Z. 5475-WO	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/06506	International filing date (day/month/year) 08 July 2000 (08.07.00)	Priority date (day/month/year) 24 August 1999 (24.08.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 16/28		
Applicant CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of <u>18</u> sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 24 January 2001 (24.01.01)	Date of completion of this report 13 June 2001 (13.06.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

I onal application No.
PCT/EP00/06506

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1,4, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages 2,3,5-15, filed with the letter of 02 June 2001 (02.06.2001),
pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. _____, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. 1-22, filed with the letter of 02 June 2001 (02.06.2001),
Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 00/06506

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-22	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-22	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-22	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. Claims 1-22 meet the requirements of PCT Article 33(2) and (3) because their subject matter is novel and inventive in relation to the prior art as defined in the Regulations (PCT Rules 64.1, 64.2 and 64.3, and 65.1 and 65.2).

None of the documents cited in the search report describes a copolymer of (i) an aminoalkyl vinyl ether having the formula given in Claim 1 with primary or secondary amino groups, and (ii) an aliphatically unsaturated monomer.

It is also not obvious from any of the documents cited in the search report that copolymers of (i) an aminoalkyl vinyl ether having the formula given in Claim 1 with primary or secondary amino groups, and (ii) an aliphatically unsaturated monomer, have antimicrobial properties.

Coatings with antimicrobial properties produced by the graft copolymerisation of substrates with aminoalkyl vinyl ethers having the formula given in Claim 7 are likewise neither described in nor suggested by the prior art.

2. US-A-2 980 634 (document D1) describes copolymers of aminoalkyl vinyl ethers (e.g. dibutylaminoethyl vinyl ethers) and aliphatically unsaturated monomers (e.g. vinyl acetate) (Example 6 and Claims 1 and 2). D1 mentions only copolymers of aminoalkyl vinyl ethers with **tertiary or quaternary nitrogen atoms**, and says nothing about the **coating of substrates**.

EP-A-0 862 859 (document D2) describes the preparation of antimicrobially active tert-butylaminoethyl **methacrylate** polymers. The polymerisation process can be graft polymerisation carried out on a substrate (Claim 3). There is no mention of **aminoalkyl vinyl ethers** with primary or secondary amino groups.

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1. The fact that the proportion of vinyl ethers in the reaction mixture must be **between 5 and 98 mol% relative to the total quantity of monomers** in order to produce polymers with an adequate level of microbial action (see page 3, line 25 - page 4, line 1) appears to be an essential feature of the invention. This feature has not been included in independent Claims 1, 7, 10 and 16.
2. In Claims 7 and 16 it should be made clear that the copolymers are obtained by graft polymerisation of a substrate with vinyl ethers **and at least one aliphatically unsaturated monomer** (see page 5, lines 8-21) (PCT Article 6).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No.

PCT/EP 00/06506

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F16/28 A01N33/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHEDMinimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 980 634 A (S. MELAMED) 18 April 1961 (1961-04-18) column 5, line 24 -column 5, line 40; claim 1	1-22
A	EP 0 862 859 A (HÜLS AG) 9 September 1998 (1998-09-09) cited in the application	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 October 2000

Date of mailing of the international search report

07/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/06506

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2980634 A	18-04-1961	DE 1005273 B FR 1259971 A GB 815745 A	18-08-1961
EP 862859 A	09-09-1998	DE 19709076 A CA 2231120 A JP 10251340 A NO 980980 A US 6096800 A	10-09-1998 06-09-1998 22-09-1998 07-09-1998 01-08-2000

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR
TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH
Patente + Marken
Bau 1042 / PB 15
45764 Marl
ALLEMAGNEDEGUSSA-HÜLS
PATENTE + MARKEN
Standort Marl
EM/OZ/WZ/A

09. MRZ. 2001

EV PSS Termin:

Date of mailing (day/month/year)

01 March 2001 (01.03.01)

Applicant's or agent's file reference

O.Z. 5475-WO

IMPORTANT NOTICE

International application No.

PCT/EP00/06506

International filing date (day/month/year)

08 July 2000 (08.07.00)

Priority date (day/month/year)

24 August 1999 (24.08.99)

Applicant

CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH et al

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:

AU,KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

BR,CA,CN,EP,IL,JP,NO,NZ,PL,RU

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on

01 March 2001 (01.03.01) under No. WO 01/14435

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colonnnettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

J. Zahra

Telephone No. (41-22) 338.83.38

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F16/28 A01N33/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2 980 634 A (S. MELAMED) 18. April 1961 (1961-04-18) Spalte 5, Zeile 24 - Spalte 5, Zeile 40; Anspruch 1	1-22
A	EP 0 862 859 A (HÜLS AG) 9. September 1998 (1998-09-09) in der Anmeldung erwähnt	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Oktober 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/06506

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2980634	A	18-04-1961	DE 1005273 B FR 1259971 A GB 815745 A	18-08-1961
EP 862859	A	09-09-1998	DE 19709076 A CA 2231120 A JP 10251340 A NO 980980 A US 6096800 A	10-09-1998 06-09-1998 22-09-1998 07-09-1998 01-08-2000

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESSENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts O.Z. 5475-W0	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 06506	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 08/07/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 24/08/1999
Anmelder CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE ...		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.



Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.



Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das



in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.



zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.



Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. ☐ **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zelchnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____



wi vom Anmelder vorgeschlagen



keine der Abb.



weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.



weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. März 2001 (01.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/14435 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 16/28,
A01N 33/12

[DE/DE]; Zum Beuel 14, 51570 Windeck (DE). KOSS-
MANN, Beate [DE/DE]; Ribbertstrasse 13, 58091 Hagen
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/06506

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. Juli 2000 (08.07.2000)

(74) Gemeinsamer Vertreter: CREAVIS GESELLSCHAFT
FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH;
Patente + Marken, Bau 1042 / PB 15, 45764 Marl (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CA, CN, IL, JP,
KR, NO, NZ, PL, RU, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 40 023.7 24. August 1999 (24.08.1999) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, DE, ES, FI, FR, GB, IE, IT, NL, PT, SE).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECH-
NOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE];
Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.

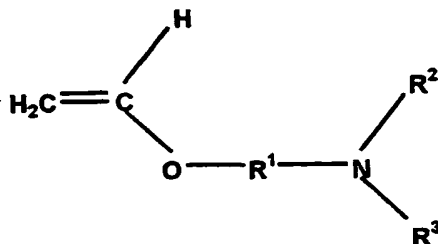
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OTTERSBACH, Peter

(54) Title: COPOLYMERS OF AMINOPROPYL VINYL ETHER

(54) Bezeichnung: COPOLYMERE DES AMINOPROPYLVINYLETHERS



(I)

(57) Abstract: The invention relates to antimicrobial
polymers which can be obtained by copolymerizing
vinyl ethers of general formula (I), especially
3-aminopropyl vinyl ethers, with additional
aliphatically unsaturated monomers, and to a method
for the production thereof. The polymers can also be
produced by graft copolymerizing a substrate, whereby
a covalently bound coating is obtained on the surface
of the substrate. The antimicrobial polymers can be
used as a microbicide coating, among other things,
on hygiene articles or in the field of medicine, as well

as in paints or protective paint coatings.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft antimikrobielle Polymere, die durch Copolymerisation von Vinylethern der all-
gemeinen Formel (I), insbesondere 3-Aminopropylvinylether mit weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren erhalten werden und
ein Verfahren zu deren Herstellung. Die Polymere können auch durch Pfropfcopolymerisation eines Substrats hergestellt werden,
wobei eine kovalent gebundene Beschichtung auf der Substratoberfläche erhalten wird. Die antimikrobiellen Polymere können als
mikrobizide Beschichtung u.a. auf Hygieneartikeln oder im medizinischen Bereich sowie in Lacken oder Schutzanstrichen verwen-
det werden.

WO 01/14435 A1

Copolymere des Aminopr pylvinylethers

Die Erfindung betrifft antimikrobielle Polymere, die durch Copolymerisation von aminofunktionalisierten Vinylethern mit weiteren Monomeren erhalten werden. Weiterhin
5 betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser antimikrobiellen Polymere.

Desweiteren betrifft die Erfindung antimikrobielle Polymere, die durch Pfropfcopolymerisation von aminofunktionalisierten Vinylethern mit weiteren Monomeren auf einem Substrat erhalten
10 werden, ein Verfahren zu ihrer Herstellung der Pfropfcopolymere und deren Verwendung.

Besiedlungen und Ausbreitungen von Bakterien auf Oberflächen von Rohrleitungen, Behältern oder Verpackungen sind im hohen Maße unerwünscht. Es bilden sich häufig Schleimschichten, die Mikrobenpopulationen extrem ansteigen lassen, die Wasser-, Getränke- und
15 Lebensmittelqualitäten nachhaltig beeinträchtigen und sogar zum Verderben der Ware sowie zur gesundheitlichen Schädigung der Verbraucher führen können.

Aus allen Lebensbereichen, in denen Hygiene von Bedeutung ist, sind Bakterien fernzuhalten. Davon betroffen sind Textilien für den direkten Körperkontakt, insbesondere für den Intimbereich und für die Kranken- und Altenpflege. Außerdem sind Bakterien fernzuhalten von Möbel- und Geräteoberflächen in Pflegestationen, insbesondere im Bereich der Intensivpflege und der Kleinstkinder-Pflege, in Krankenhäusern, insbesondere in Räumen für medizinische Eingriffe und in Isolierstationen für kritische Infektionsfälle sowie in Toiletten.

25 Gegenwärtig werden Geräte, Oberflächen von Möbeln und Textilien gegen Bakterien im Bedarfsfall oder auch vorsorglich mit Chemikalien oder deren Lösungen sowie Mischungen behandelt, die als Desinfektionsmittel mehr oder weniger breit und massiv antimikrobiell wirken. Solche chemischen Mittel wirken unspezifisch, sind häufig selbst toxisch oder reizend oder bilden gesundheitlich bedenkliche Abbauprodukte. Häufig zeigen sich auch Un-
30 verträglichkeiten bei entsprechend sensibilisierten Personen.

Eine weitere Vorgehensweise gegen oberflächige Bakterienausbreitungen stellt die Einarbei-

tung antimikrobiell wirkender Substanzen in eine Matrix dar.

Tert.-Butylaminoethylmethacrylat ist ein handelsübliches Monomer der Methacrylatchemie und wird insbesondere als hydrophiler Bestandteil in Copolymerisationen eingesetzt. So wird in
5 EP-PS 0 290 676 der Einsatz verschiedener Polyacrylate und Polymethacrylate als Matrix für die Immobilisierung von bakteriziden quaternären Ammoniumverbindungen beschrieben.

Aus einem anderen technischen Bereich offenbart US-PS 4 532 269 ein Terpolymer aus Butylmethacrylat, Tributylzinnmethacrylat und tert.-Butylaminoethylmethacrylat. Dieses
10 Polymer wird als antimikrobieller Schiffsanstrich verwendet, wobei das hydrophile tert.-Butylaminoethylmethacrylat die langsame Erosion des Polymers fördert und so das hochtoxische Tributylzinnmethacrylat als antimikrobiellen Wirkstoff freisetzt.

In diesen Anwendungen ist das mit Aminomethacrylaten hergestellte Copolymer nur Matrix
15 oder Trägersubstanz für zugesetzte mikrobizide Wirkstoffe, die aus dem Trägerstoff diffundieren oder migrieren können. Polymere dieser Art verlieren mehr oder weniger schnell ihre Wirkung, wenn an der Oberfläche die notwendige „minimale inhibitorische Konzentration,, (MIK) nicht mehr erreicht wird.

20 Aus den europäischen Patentanmeldungen 0 862 858 und 0 862 859 ist bekannt, daß Homo- und Copolymere von tert.-Butylaminoethylmethacrylat, einem Methacrylsäureester mit sekundärer Aminofunktion, inhärent mikrobizide Eigenschaften besitzen. Um unerwünschten Anpassungsvorgängen der mikrobiellen Lebensformen, gerade auch in Anbetracht der aus der Antibiotikaforschung bekannten Resistenzentwicklungen von Keimen, wirksam entgegenzutreten, müssen auch zukünftig Systeme auf Basis neuartiger Zusammensetzungen und verbesserter Wirksamkeit entwickelt werden.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, neuartige, antimikrobiell wirksame Polymere zu entwickeln, die die Ansiedelung und Verbreitung von Bakterien auf
30 Oberflächen verhindern.

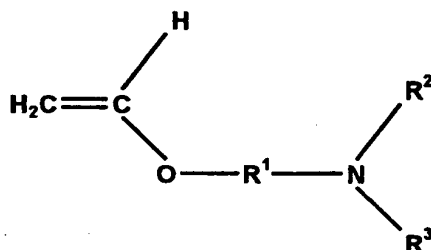
Es wurde nun überraschend gefunden, daß durch Copolymerisation von

aminofunktionalisierten Vinylethern mit aliphatisch ungesättigten Monomeren bzw. durch Pfropfcopolymerisation dieser Komponenten auf einem Substrat Polymere mit einer Oberfläche erhalten werden, die dauerhaft mikrobizid ist, durch Lösemittel und physikalische Beanspruchungen nicht angegriffen wird und keine Migration zeigt. Dabei ist es nicht nötig,
 5 weitere biozide Wirkstoffe einzusetzen.

3-Aminopropylvinylether ist ein kommerziell verfügbares Produkt, dessen Herstellung z.B. der europäischen Patentanmeldung 0 514 710 entnommen werden kann. Es findet u.a. Verwendung als Zusatz für Photoresistsysteme, beschrieben z.B. in US 5648194, bzw. als
 10 Baustein für Adhäsionspromotern in speziellen Urethansilanen, beschrieben z.B. in US 5384342. Der Einsatz solcher Verbindungen in antimikrobiellen Polymeren ist nicht bekannt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher antimikrobielle Copolymere, die durch Copolymerisation eines Vinylethers der allgemeinen Formel

15



mit R^1 = verzweigter oder unverzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und
 20 R^2, R^3 = H, verzweigter oder unverzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wobei R^2 und R^3 gleich oder verschieden sein können,

mit mindestens einem aliphatisch ungesättigten Monomeren erhalten werden.

25 Der Anteil an Vinylether in der Reaktionsmischung sollte, um eine ausreichende antimikrobielle Wirkung des Polymeren zu erhalten, zwischen 5 und 98 Mol.-%, bevorzugt zwischen 30-98 Mol.-%, besonders bevorzugt zwischen 50-98 Mol.-%, bezogen auf die Summe der

Monomeren liegen.

Als aliphatisch ungesättigte Monomere können alle Monomere verwendet werden, die eine Copolymerisation mit Vinylethern der allgemeinen Formel eingehen. Geeignet sind z. B.

5 Acrylate oder Methacrylate, wie Acrylsäure, tert.-Butylmethacrylat oder Methylmethacrylat, Styrol, Vinylchlorid, Vinylether, Acrylamide, Acrylnitrile, Olefine (Ethylen, Propylen, Butylen, Isobutylen), Allylverbindungen, Vinylketone, Vinylessigsäure, Vinylacetat oder Vinylester, insbesondere z. B. Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Methacrylsäurebutylester, Methacrylsäure-tert.-butylester, Acrylsäuremethylester,

10 Acrylsäureethylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäure-tert.-butylester, tert.-Butylaminoethylester, 2-Diethylaminoethylmethacrylat, 2-Diethylaminoethylvinylether, N-3-Dimethylaminopropylmethacrylamid, 3-Methacryloylaminopropyltrimethylammoniumchlorid, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid oder 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniummethosulfat.

15

Bevorzugt handelt es sich bei den aliphatisch ungesättigten Monomeren um Acrylsäure- oder Methacrylsäureverbindungen und bei dem Vinylether der allgemeinen Formel um 3-Aminopropylvinylether.

20 Die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Copolymere können durch Copolymerisation von Vinylethern der allgemeinen Formel, insbesondere mit 3-Aminopropylvinylether, mit einem oder mehreren aliphatisch ungesättigten Monomeren erhalten werden. Zweckmäßig erfolgt die Polymerisation radikalisch durch einen Radikalstarter oder strahleninduziert. Typische Vorgehensweisen sind in den Beispielen beschrieben.

25

Die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Copolymere können auch durch Copolymerisation von Vinylethern der allgemeinen Formel, insbesondere mit 3-Aminopropylvinylether, und mindestens einem aliphatisch ungesättigten Monomeren auf einem Substrat erhalten werden. Es wird eine physisorbierte Beschichtung aus dem antimikrobiellen Copolymer auf dem

30 Substrat erhalten.

Als Substratmaterialien eignen sich vor allem alle polymeren Kunststoffe, wie z. B. Po-

lyurethane, Polyamide, Polyester und -ether, Polyetherblockamide, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polycarbonate, Polyorganosiloxane, Polyolefine, Polysulfone, Polyisopren, Poly-Chloropren, Polytetrafluorethylen (PTFE), entsprechende Copolymere und Blends sowie natürliche und synthetische Kautschuke, mit oder ohne strahlungssensitive Gruppen. Das erfindungsge-
5 maße Verfahren läßt sich auch auf Oberflächen von lackierten oder anderweitig mit Kunststoff beschichteten Metall-, Glas- oder Holzkörpern anwenden.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die Copolymere durch Pfropfpolymerisation eines Substrats mit Vinylethern der allgemeinen Formel, insbesondere mit
10 3-Aminopropylvinylether, und mindestens einem aliphatisch ungesättigten Monomeren erhalten werden. Die Pfropfung des Substrats ermöglicht eine kovalente Anbindung des antimikrobiellen Copolymers an das Substrat. Als Substrate können alle polymeren Materialien, wie die bereits genannten Kunststoffe, eingesetzt werden.

15 Die Oberflächen der Substrate können vor der Pfropfcopolymerisation nach einer Reihe von Methoden aktiviert werden. Hier können alle Standardmethoden zur Aktivierung von polymeren Oberflächen zum Einsatz kommen; Beispielsweise handelt es sich bei der Aktivierung des Substrats vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung, Plasmabehandlung, Coronabehandlung, Beflammung, Ozonisierung, elektrische Entladung, γ -Strahlung um
20 etablierte Methoden. Zweckmäßig werden die Oberflächen zuvor in bekannter Weise mittels eines Lösemittels von Ölen, Fetten oder anderen Verunreinigungen befreit.

Die Aktivierung des Substrate kann durch UV-Strahlung im Wellenlängenbereich 170-400 nm, bevorzugt 170-250 nm erfolgen. Eine geeignete Strahlenquelle ist z. B. ein UV-Excimer-Gerät
25 HERAEUS Noblelight, Hanau, Deutschland. Aber auch Quecksilberdampflampen eignen sich zur Substrataktivierung, sofern sie erhebliche Strahlungsanteile in den genannten Bereichen emittieren. Die Expositionszeit beträgt im allgemeinen 0.1 Sekunden bis 20 Minuten, vorzugsweise 1 Sekunde bis 10 Minuten.

30 Die Aktivierung des Substrats vor der Pfropfpolymerisation mit UV-Strahlung kann weiterhin mit einem zusätzlichen Photosensibilisator erfolgen. Hierzu wird der Photosensibilisator, wie z. B. Benzophenon auf die Substratoberfläche aufgebracht und bestrahlt. Dies kann ebenfalls mit

einer Quecksilberdampfampe mit Expositionszeiten von 0.1 Sekunden bis 20 Minuten, vorzugsweise 1 Sekunde bis 10 Minuten, erfolgen.

Die Aktivierung kann erfindungsgemäß auch durch Plasmabehandlung mittels eines RF- oder Mikrowellenplasma (Hexagon, Fa. Technics Plasma, 85551 Kirchheim, Deutschland) in Luft, Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre erreicht werden. Die Expositionszeiten betragen im allgemeinen 2 Sekunden bis 30 Minuten, vorzugsweise 5 Sekunden bis 10 Minuten. Der Energieeintrag liegt bei Laborgeräten zwischen 100 und 500 W, vorzugsweise zwischen 200 und 300 W.

10

Weiterhin lassen sich auch Corona-Geräte (Fa. SOFTAL, Hamburg, Deutschland) zur Aktivierung verwenden. Die Expositionszeiten betragen in diesem Falle in der Regel 1 bis 10 Minuten, vorzugsweise 1 bis 60 Sekunden.

15 Die Aktivierung durch elektrische Entladung, Elektronen- oder γ -Strahlen (z. B. aus einer Kobalt-60-Quelle) sowie die Ozonisierung ermöglicht kurze Expositionszeiten, die im allgemeinen 0.1 bis 60 Sekunden betragen.

Eine Beflammung von Substrat-Oberflächen führt ebenfalls zu deren Aktivierung. Geeignete
20 Geräte, insbesondere solche mit einer Barriere-Flammfront, lassen sich auf einfache Weise bauen oder beispielsweise beziehen von der Fa. ARCOTEC, 71297 Mönsheim, Deutschland. Sie können mit Kohlenwasserstoffen oder Wasserstoff als Brenngas betrieben werden. In jedem Fall muß eine schädliche Überhitzung des Substrats vermieden werden, was durch innigen Kontakt mit einer gekühlten Metallfläche auf der von der Beflammungsseite abge-
25 wandten Substratoberfläche leicht erreicht wird. Die Aktivierung durch Beflammung ist dementsprechend auf verhältnismäßig dünne, flächige Substrate beschränkt. Die Expositionszeiten belaufen sich im allgemeinen auf 0.1 Sekunde bis 1 Minute, vorzugsweise 0.5 bis 2 Sekunden, wobei es sich ausnahmslos um nicht leuchtende Flammen handelt und die Abstände der Substratoberflächen zur äußeren Flammenfront 0.2 bis 5 cm, vorzugsweise 0.5 bis 2
30 cm betragen.

Die so aktivierten Substratoberflächen werden nach bekannten Methoden, wie Tauchen,

Sprühen oder Streichen, mit Vinylethern der allgemeinen Formel (Komponente I), insbesondere mit 3-Aminopropylvinylether, und einem oder mehreren aliphatisch ungesättigten Monomeren (Komponente II), gegebenenfalls in Lösung, beschichtet. Als Lösemittel haben sich Wasser, Ethanol und Wasser-Ethanol-Gemische bewährt, doch sind auch andere
5 Lösemittel verwendbar, sofern sie ein ausreichendes Lösevermögen für die Monomeren aufweisen und die Substratoberflächen gut benetzen. Lösungen mit Monomergehalten von 1 bis 10 Gew.-%, beispielsweise mit etwa 5 Gew.-% haben sich in der Praxis bewährt und ergeben im allgemeinen in einem Durchgang zusammenhängende, die Substratoberfläche bedeckende Beschichtungen mit Schichtdicken, die mehr als 0.1 µm betragen können.

10 Die Pfcopolymerisation der auf die aktivierten Oberflächen aufgebrachten Monomeren kann zweckmäßig durch Strahlen im kurzwelligen Segment des sichtbaren Bereiches oder im langwelligen Segment des UV-Bereiches der elektromagnetischen Strahlung initiiert werden. Gut geeignet ist z. B. die Strahlung eines UV-Excimers der Wellenlängen 250 bis 500 nm,
15 vorzugsweise von 290 bis 320 nm. Auch hier sind Quecksilberdampflampen geeignet, sofern sie erhebliche Strahlungsanteile in den genannten Bereichen emittieren. Die Expositionszeiten betragen im allgemeinen 10 Sekunden bis 30 Minuten, vorzugsweise 2 bis 15 Minuten.

Weiterhin läßt sich eine Pfcopolymerisation der erfindungsgemäßen Comonomerzusam-
20 mensetzungen auch durch ein Verfahren erreichen, das in der europäischen Patentanmeldung 0 872 512 beschrieben ist, und auf einer Pfcopolymerisation von eingequollenen Monomer- und Initiator-molekülen beruht. Das zur Quellung eingesetzte Monomer kann Komponente II sein.

25 Die erfindungsgemäßen, antimikrobiellen Copolymere aus Vinylethern der allgemeinen Formel (Komponente I), insbesondere 3-Aminopropylvinylether, und mindestens einem aliphatisch ungesättigten Monomeren (Komponente II), zeigen auch ohne Pfropfung auf eine Substratoberfläche ein mikrobizides oder antimikrobielles Verhalten. Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß die Copolymerisation der
30 Komponenten I und II auf einem Substrat durchgeführt wird.

Die Komponenten können in Lösung auf das Substrat aufgebracht werden. Als Lösungsmittel

eignen sich beispielsweise Wasser, Ethanol, Methanol, Methylethylketon, Diethylether, Dioxan, Hexan, Heptan, Benzol, Toluol, Chloroform, Dichlormethan, Tetrahydrofuran und Acetonitril. Als Lösemittel für Komponente I kann auch Komponente II dienen.

- 5 Die erfindungsgemäße, antimikrobiellen Copolymere können auch direkt, d. h. nicht durch Polymerisation der Komponenten auf einem Substrat, sondern als antimikrobielle Beschichtung eingesetzt werden. Geeignete Beschichtungsmethoden sind die Auftragung der Copolymere in Lösung oder als Schmelze.
- 10 Die Lösung der erfindungsgemäßen Polymeren können z. B. durch Tauchen, Aufsprühen oder Lackieren auf die Substrate aufgebracht werden.

Werden die erfindungsgemäßen Polymere ohne Pfropfung direkt auf der Substratoberfläche erzeugt, so können übliche Radikalinitiatoren zugesetzt werden.

15

- Als Initiatoren lassen sich bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere u. a. Azonitrile, Alkylperoxide, Hydroperoxide, Acylperoxide, Peroxoketone, Perester, Peroxocarbonate, Peroxodisulfat, Persulfat und alle üblichen Photoinitiatoren wie z. B. Acetophenone, α -Hydroxyketone, Dimethylketale und Benzophenon verwenden. Die
- 20 Polymerisationsinitiierung kann weiterhin auch thermisch oder wie bereits ausgeführt, durch elektromagnetische Strahlung, wie z. B. UV-Licht oder γ -Strahlung erfolgen.

Desweiteren lassen sich die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Polymere auch als Komponenten für die Formulierung von Farben und Lacken einsetzen.

25

Verwendung der modifizierten Polymersubstrate

- Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind die Verwendung der erfindungsgemäßen antimikrobiellen Polymere bzw. Copolymere zur Herstellung von antimikrobiell wirksamen Erzeugnissen und die so hergestellten Erzeugnisse als solche. Die Erzeugnisse können
- 30 erfindungsgemäß modifizierte Polymersubstrate enthalten oder aus diesen bestehen. Solche Erzeugnisse basieren vorzugsweise auf Polyamiden, Polyurethanen, Polyetherblockamiden, Polyesteramiden oder -imiden, PVC, Polyolefinen, Silikonem, Polysiloxanen, Polymethacrylat

oder Polyterephthalaten, die mit erfindungsgemäßen Polymeren modifizierte Oberflächen aufweisen.

Antimikrobiell wirksame Erzeugnisse dieser Art sind beispielsweise und insbesondere Maschinenteile für die Lebensmittelverarbeitung, Bauteile von Klimaanlage, Bedachungen, Badezimmer- und Toilettenartikel, Küchenartikel, Komponenten von Sanitäreinrichtungen, Komponenten von Tierkäfigen und -behausungen, Spielwaren, Komponenten in Wassersystemen, Lebensmittelverpackungen, Bedienelemente (Touch Panel) von Geräten und Kontaktlinsen.

Die erfindungsgemäßen Copolymere oder Pfpfocopolymere können überall verwendet werden, wo es auf möglichst bakterienfreie d.h. mikrobizide Oberflächen oder Oberflächen mit Antihafteigenschaften ankommt. Verwendungsbeispiele für die erfindungsgemäßen Copolymeren oder Pfpfopolymere sind insbesondere Lacke, Schutzanstriche oder Beschichtungen in den folgenden Bereichen:

- Marine: Schiffsrümpfe, Hafenanlagen, Bojen, Bohrplattformen, Ballastwassertanks
- Haus: Bedachungen, Keller, Wände, Fassaden, Gewächshäuser, Sonnenschutz, Gartenzäune, Holzschutz
- Sanitär: Öffentliche Toiletten, Badezimmer, Duschvorhänge, Toilettenartikel, Schwimmbad, Sauna, Fugen, Dichtmassen
- Lebensmittel: Maschinen, Küche, Küchenartikel, Schwämme, Spielwaren, Lebensmittelverpackungen, Milchverarbeitung, Trinkwassersysteme, Kosmetik
- Maschinenteile: Klimaanlage, Ionentauscher, Brauchwasser, Solaranlagen, Wärmetauscher, Bioreaktoren, Membranen
- Medizintechnik: Kontaktlinsen, Windeln, Membranen, Implantate
- Gebrauchsgegenstände: Autositze, Kleidung (Strümpfe, Sportbekleidung), Krankenhauseinrichtungen, Türgriffe, Telefonhörer, Öffentliche Verkehrsmittel, Tierkäfige, Registrierkassen, Teppichboden, Tapeten

Außerdem sind Gegenstände der vorliegenden Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäß mit erfindungsgemäßen Polymeren oder Verfahren an der Oberfläche modifizierten

Polymersubstrate zur Herstellung von Hygieneerzeugnissen oder medizintechnischen Artikeln. Die obigen Ausführungen über bevorzugte Materialien gelten entsprechend. Solche Hygieneerzeugnisse sind beispielsweise Zahnbürsten, Toilettensitze, Kämme und Verpackungsmaterialien. Unter die Bezeichnung Hygieneartikel fallen auch andere Gegenstände, die u.U. mit vielen Menschen in Berührung kommen, wie Telefonhörer, Handläufe von Treppen, Tür- und Fenstergriffe sowie Haltegriffe und -griffe in öffentlichen Verkehrsmitteln. Medizintechnische Artikeln sind z. B. Katheter, Schläuche, Abdeckfolien oder auch chirurgische Bestecke.

10 Zur weiteren Beschreibung der vorliegenden Erfindung werden die folgenden Beispiele gegeben, die die Erfindung weiter erläutern, nicht aber ihren Umfang begrenzen sollen, wie er in den Patentansprüchen dargelegt ist.

15 **Beispiel 1:**

6 g 3-Aminopropyl-vinylether (Fa. Aldrich), 6 g Methacrylsäuremethylester (Fa. Aldrich), und 60 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,15 g Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser
20 Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l VE-Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrückstand mit 100 ml VE-Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

25 **Beispiel 1a:**

0,05 g des Produktes aus Beispiel 1 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

30

Beispiel 1b:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 1 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudo-

monas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^2 abgefallen.

5

Beispiel 2:

6 g 3-Aminopropyl-vinylether (Fa. Aldrich), 6 g Methacrylsäurebutylester (Fa. Aldrich), und 60 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,15 g Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethyleketon unter
10 Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l VE-Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrückstand mit 100 ml VE-Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

15

Beispiel 2a:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 2 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf
20 dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

Beispiel 2b:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 2 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml
25 der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^2 abgefallen.

Beispiel 3:

30 6 g 3-Aminopropyl-vinylether (Fa. Aldrich), 6 g 2-Diethylaminoethylmethacrylat (Fa. Aldrich) und 60 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,15 g Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethyleketon unter

Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l VE-Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrerrückstand mit 100 ml VE-Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 3a:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 3 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^2 abgefallen.

Beispiel 3b:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 3 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^2 abgefallen.

Beispiel 4:

6 g 3-Aminopropyl-vinylether (Fa. Aldrich), 6 g Methacrylsäure-tert.-butylester (Fa. Aldrich) und 60 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,15 g Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l VE-Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrerrückstand mit 100 ml VE-Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 4a:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 4 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der

Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von *Staphylococcus aureus* mehr nachweisbar.

Beispiel 4b:

- 5 0,05 g des Produktes aus Beispiel 4 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^2 abgefallen.

10

Beispiel 5:

- Eine Polyamid 12-Folie wird 2 Minuten bei einem Druck von 1 mbar der 172 nm-Strahlung einer Excimerstrahlungsquelle der Fa. Heraeus ausgesetzt. Die so aktivierte Folie wird unter Schutzgas in einen Bestrahlungsreaktor gelegt und fixiert. Daraufhin wird die Folie im
- 15 Schutzgasgegenstrom mit 20 ml einer Mischung auf 6 g 3-Aminopropyl-vinylether (Fa. Aldrich), 6 g Methacrylsäurebutylester (Fa. Aldrich) und 60 g Ethanol überschichtet. Die Bestrahlungskammer wird verschlossen und im Abstand von 10 cm unter eine Excimerbestrahlungseinheit der Fa. Heraeus gestellt, die eine Emission der Wellenlänge 308 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungsdauer beträgt 15 Minuten. Die
- 20 Folie wird anschließend entnommen und mit 30 ml Ethanol abgespült. Die Folie wird dann 12 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Anschließend wird die Folie in Wasser 5 mal 6 Stunden bei 30 °C extrahiert, dann bei 50 °C 12 Stunden getrocknet.

- Im Anschluß wird die Rückseite der Folie in gleicher Weise behandelt, so daß man
- 25 abschließend eine beidseitig mit gepfropftem Polymer beschichtete Polyamidfolie erhält.

Beispiel 5a:

- Ein beschichtetes Folienstück aus Beispiel 5 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* eingelegt und geschüttelt. Nach einer
- 30 Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von *Staphylococcus aureus* mehr nachweisbar.

Beispiel 5b:

Ein beschichtetes Folienstück aus Beispiel 5 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^4 abgefallen.

Beispiel 6:

- 10 Eine Polyamid 12-Folie wird 2 Minuten bei einem Druck von 1 mbar der 172 nm-Strahlung einer Excimerstrahlungsquelle der Fa. Heraeus ausgesetzt. Die so aktivierte Folie wird unter Schutzgas in einen Bestrahlungsreaktor gelegt und fixiert. Daraufhin wird die Folie im Schutzgasgegenstrom mit 20 ml einer Mischung auf 6 g 3-Aminopropyl-vinylether (Fa. Aldrich), 4 g Methacrylsäure-tert.-butylester (Fa. Aldrich) und 60 g Ethanol überschichtet. Die
- 15 Bestrahlungskammer wird verschlossen und im Abstand von 10 cm unter eine Excimerbestrahlungseinheit der Fa. Heraeus gestellt, die eine Emission der Wellenlänge 308 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungsdauer beträgt 15 Minuten. Die Folie wird anschließend entnommen und mit 30 ml Ethanol abgespült. Die Folie wird dann 12 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Anschließend wird die Folie in Wasser 5 mal 6
- 20 Stunden bei 30 °C extrahiert, dann bei 50 °C 12 Stunden getrocknet.

Im Anschluß wird die Rückseite der Folie in gleicher Weise behandelt, so daß man abschließend eine beidseitig mit gepfropftem Polymer beschichtete Polyamidfolie erhält.

25 **Beispiel 6a:**

Ein beschichtetes Folienstück aus Beispiel 6 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von *Staphylococcus*

30 *aureus* mehr nachweisbar.

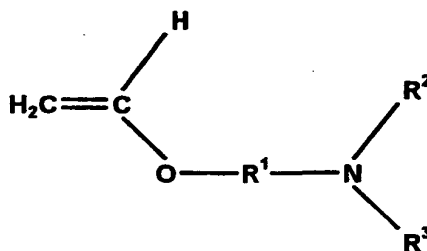
Beispiel 6b:

Ein beschichtetes Folienstück aus Beispiel 6 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^4 5 abgefallen.

Patentansprüche:

1. Antimikrobielle Copolymere, erhältlich durch Copolymerisation eines Vinylethers der allgemeinen Formel

5



- 10 mit R^1 = verzweigter oder unverzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und
 R^2, R^3 = H, verzweigter oder unverzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wobei R^2 und R^3 gleich oder verschieden sein können,

- 15 mit mindestens einem aliphatisch ungesättigten Monomeren.

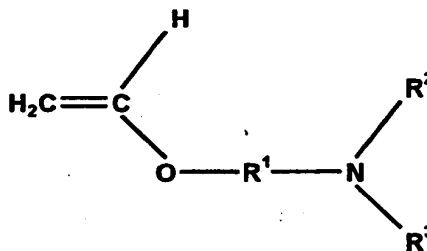
2. Antimikrobielle Copolymere nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Vinylether 3-Aminopropylvinylether verwendet wird.

20

3. Antimikrobielle Polymere nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß die aliphatisch ungesättigten Monomere Methacrylsäureverbindungen sind.

- 25 4. Antimikrobielle Polymere nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß die aliphatisch ungesättigten Monomere Acrylsäureverbindungen sind.

5. Antimikrobielle Polymere nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß als aliphatisch ungesättigte Monomere Methacrylsäuremethylester,
Methacrylsäureethylester, Methacrylsäurebutylester, Methacrylsäure-tert.-butylester,
5 Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäure-tert.-
butylester, tert.-Butylaminoethylester, 2-Diethylaminoethylmethacrylat, 2-Diethylamino-
ethylvinylether, N-3-Dimethylaminopropylmethacrylamid, 3-Methacryloyl-
aminopropyltrimethylammonium-chlorid, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammonium-
chlorid oder 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniummethosulfat eingesetzt werden.
- 10 6. Antimikrobielle Polymere nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Copolymerisation auf einem Substrat durchgeführt wird.
- 15 7. Antimikrobielle Polymere nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Copolymerisation als Pfropfpolymerisation eines Substrats durchgeführt wird.
- 20 8. Antimikrobielle Polymere nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Substrat vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung, Plasmabehandlung,
Coronabehandlung, Beflammung, Ozonisierung, elektrische Entladung oder γ -Strahlung
aktiviert wird.
- 25 9. Antimikrobielle Polymere nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Substrat vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung mit einem
Photoinitiator aktiviert wird.
- 30 10. Verfahren zur Herstellung von antimikrobiellen Copolymeren,
dadurch gekennzeichnet,
daß eine Copolymerisation eines Vinylethers der allgemeinen Formel



- 5 mit R^1 = verzweigter oder unverzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und
 R^2, R^3 = H, verzweigter oder unverzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wobei R^2 und R^3 gleich oder verschieden sein können,

10 mit mindestens einem aliphatisch ungesättigten Monomeren durchgeführt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß als Vinylether 3-Aminopropylvinylether verwendet wird.

15

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß die aliphatisch ungesättigten Monomere Methacrylsäureverbindungen sind.

- 20 13. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß die aliphatisch ungesättigten Monomere Acrylsäureverbindungen sind.

14. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11,
 25 dadurch gekennzeichnet,
 daß als aliphatisch ungesättigte Monomere Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Methacrylsäurebutylester, Methacrylsäure-tert.-butylester,

Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäure-tert.-butylester, tert.-Butylaminoethylester, 2-Diethylaminoethylmethacrylat, 2-Diethylaminoethylvinylether, N-3-Dimethylaminopropylmethacrylamid, 3-Methacryloylaminopropyltrimethylammonium-chlorid, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid oder 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniummethosulfat eingesetzt werden.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 14,
dadurch gekennzeichnet,
10 daß die Copolymerisation auf einem Substrat durchgeführt wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 14,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Copolymerisation als Pfropfpolymerisation eines Substrats durchgeführt wird.
- 15 17. Verfahren nach Anspruch 16,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Substrat vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung, Plasmabehandlung, Coronabehandlung, Beflammung, Ozonisierung, elektrische Entladung oder γ -Strahlung
20 aktiviert wird.
18. Verfahren nach Anspruch 16,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Substrat vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung mit einem
25 Photoinitiator aktiviert wird.
19. Verwendung der antimikrobiellen Polymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Erzeugnissen mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Polymer.
- 30 20. Verwendung der antimikrobiellen Polymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von medizinischen Artikeln mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Polymer.

21. Verwendung der antimikrobiellen Polymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Hygieneartikeln mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Polymer.
- 5 22. Verwendung der antimikrobiellen Polymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 in Lacken, Schutzanstrichen und Beschichtungen.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08F16/28 A01N33/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 980 634 A (S. MELAMED) 18 April 1961 (1961-04-18) column 5, line 24 -column 5, line 40; claim 1	1-22
A	EP 0 862 859 A (HÜLS AG) 9 September 1998 (1998-09-09) cited in the application	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 October 2000

Date of mailing of the international search report

07/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/06506

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2980634	A	18-04-1961	DE 1005273 B FR 1259971 A GB 815745 A	18-08-1961
EP 862859	A	09-09-1998	DE 19709076 A CA 2231120 A JP 10251340 A NO 980980 A US 6096800 A	10-09-1998 06-09-1998 22-09-1998 07-09-1998 01-08-2000

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F16/28 A01N33/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2 980 634 A (S. MELAMED) 18. April 1961 (1961-04-18) Spalte 5, Zeile 24 - Spalte 5, Zeile 40; Anspruch 1	1-22
A	EP 0 862 859 A (HÜLS AG) 9. September 1998 (1998-09-09) in der Anmeldung erwähnt	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie
*** Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :****"A"** Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist**"E"** älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist**"L"** Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)**"O"** Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht**"P"** Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist**"T"** Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist**"X"** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden**"Y"** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist**"Z"** Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Oktober 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Cauwenberg, C

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06506

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2980634	A	18-04-1961	DE	1005273 B	18-08-1961
			FR	1259971 A	
			GB	815745 A	
EP 862859	A	09-09-1998	DE	19709076 A	10-09-1998
			CA	2231120 A	06-09-1998
			JP	10251340 A	22-09-1998
			NO	980980 A	07-09-1998
			US	6096800 A	01-08-2000